

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE04/002247

International filing date: 08 October 2004 (08.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 47 856.6
Filing date: 10 October 2003 (10.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 November 2005 (07.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 47 856.6

Anmeldetag: 10. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber: Colorado State University Research Foundation, Fort Collins, Col./US;
Novaled GmbH, 01307 Dresden/DE.

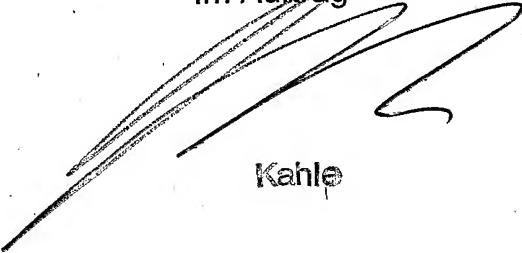
Erstanmelder: Technische Universität Dresden,
01062 Dresden/DE

Bezeichnung: Halbleiterdotierung

IPC: H 01 L, C 07 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Oktober 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Kahle

**LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER**

Patentanwälte • European Patent Attorneys • European Trademark Attorneys
 Krenkelstraße 3 • D-01309 Dresden
 Telefon +49 (0) 3 51.3 18 18-0
 Telefax +49 (0) 3 51.3 18 18 33

Ad-Re/Re

10. Oktober 2003

5 **Technische Universität Dresden**
01062 Dresden

10

Halbleiterdotierung

Die Erfindung betrifft dotierte organische Halbleitermateriale mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

15 Durch Dotierung von Löchertransportschichten mit einem geeigneten Akzeptormaterial (p-Dotierung) bzw. von Elektronentransportschichten mit einem Donatormaterial (n-Dotierung) kann die Ladungsträgerdichte in organischen Festkörpern (und damit die Leitfähigkeit) beträchtlich erhöht werden. Darüber hinaus sind in A-
 20 nalogie zur Erfahrung mit anorganischen Halbleitern Anwendungen zu erwarten, die gerade auf Verwendung von p- und n-dotierten Schichten in einem Bauelement beruhen und anders nicht denkbar wären. In US 5,093,698 ist die Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportschichten (p-Dotierung der Löchertransportschicht durch Beimischung von akzeptorartigen Molekülen, n-Dotierung der Elektronentransportschicht durch Beimischung von donatorartigen Molekülen) in organischen Leuchtdioden beschrieben.

25 Gegenüber Dotierungsverfahren mit anorganischen Materialien, welche zum einen Diffusionsprobleme des verwendeten Dotierungsmaterials in Form von relativ kleinen Molekülen bzw. Atomen und zum anderen unerwünschte unvorhersehbare chemische Reaktionen zwischen Matrix und Dotierungsmaterial mit sich bringen, hat

- 2 -

7

sich die Verwendung organischer Moleküle als Dotierungsmaterial als vorteilhaft erwiesen. Im allgemeinen weisen organische Dotanden eine höhere Stabilität der Bauelemente auf, und die Diffusion spielt eine untergeordnete Rolle, so dass die definierte 5 Herstellung scharfer Übergänge von p-dotierten zu n-dotierten Bereichen vereinfacht wird. Bei einer Dotierung mit organischen Molekülen kommt es ausschließlich zu einem Ladungstransfer zwischen Matrix und Dotiermaterial, zwischen diesen wird jedoch, 10 keine chemische Bindung ausgebildet. Ferner liegt die Dotierkonzentration zum Erhalt einer hohen Leitfähigkeit der dotierten Schicht im Fall von organischen Dotanden vorteilhaft um mindestens eine Größeneinheit unter der von anorganischen Dotanden.

15

Die Dotierung von organischen Halbleitermaterialien mit organischen Verbindungen ist im wesentlichen in zwei unterschiedlichen Verfahren bekannt, nämlich der Dotierung mit luftstabilen Dotanden und die Dotierung mit einer stabilen Vorläufersubstanz 20 zur Freisetzung eines in der Luft nicht stabilen Dotanden.

Im Falle der Dotierung mit luftstabilen Dotanden zeigen die in Frage kommenden Verbindungen nachteilige Eigenschaften. Beispielsweise haben luftstabile organische Dotanden ein nicht genügend niedriges Oxidationspotential, um für die Verwendung 25 technisch relevanter Elektronentransportmaterialien mit geringem Reduktionspotential eingesetzt zu werden.

Hinsichtlich der Dotierung mit einer stabilen Vorläufersubstanz 30 zur Freisetzung eines in der Luft nicht stabilen Dotanden können die freigesetzten Verbindungen zwar ein ausreichend niedriges Oxidationspotential für die Verwendung als Elektronentransportmaterialien, die in organischen Solarzellen eingesetzt werden, aufweisen, nicht jedoch für die Verwendung von organischen 35 Leuchtdioden.

Daher liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, die elektrischen Eigenschaften (opto-)elektronischer Bauelemente, wie beispielsweise organischen Leuchtdioden oder Solarzellen, welche auf organischen Halbleitermaterialien beruhen, zu verbessern. Insbesondere sollen die ohmschen Verluste in Ladungsträgertransportschichten reduziert und die Kontakt-eigen-schaften verbessert werden.

10 Die Aufgabe wird durch das Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 1, durch das daraus erhältliche Produkt nach Anspruch 11 sowie durch eine unter Verwendung des Produktes erhältliche Diode nach Anspruch 18 gelöst.

15 Durch das Verfahren zur Herstellung von dotierten organischen Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit durch Dotierung mit einem Dotanden, wobei der Dotand im wesentlichen durch Elektrokristallisation in einem ersten Schritt hergestellt wird, der Dotand ausgewählt ist aus einer Gruppe organischer Verbindungen mit einem geringen Oxidationspotential, und wobei ein organisches Halbleitermaterial mit dem Dotanden in einem zweiten Schritt dotiert wird, wird die Verwendung leicht zugänglicher organischer Salze als Ausgangsstoffe für organische Dotanden 20 ermöglicht. Durch das Verfahren wird daher eine neue bzw. weitere Klasse von Dotanden verfügbar, welche gegenüber den bislang verwendeten Materialien, insbesondere im Hinblick auf den Parameter des Oxidationspotentials, bevorzugte Eigenschaften 25 aufweist.

30 Verbindungen mit einem geringen Oxidationspotential können gegebenenfalls noch an der Luft stabil sein, sie sind es aber in der Regel nicht. Im Allgemeinen sind Verbindungen mit einem Oxidationspotential im Bereich von + 0,3 bis 0 v gegen SCE noch an 35 der Luft stabil, wohingegen Verbindungen mit einem Oxidationspo-

- 4 -

tential kleiner als 0 V gegen SCE nicht mehr als stabil an der Luft anzusehen sind. Je geringer das Oxidationspotential einer Verbindung ist, umso weniger stabil ist die Verbindung an der Luft.

5

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass zur Elektrokristallisation ein Salz des organischen Dotanden als Edukt verwendet wird. Typischerweise liegt dabei der organische Dotand als einfach oder mehrfach geladenes Kation im Salz des Eduktes vor. Durch die 10 Elektrokristallisation ist es möglich, den in einer Salzform als Ion enthaltenen Dotanden im neutralen Zustand als reines Zwischenprodukt zu erhalten.

15

Es ist im Sinne der Erfindung, dass der Dotand eine ungeladene organische Verbindung ist. Die Verwendung organischer Dotanden ist gegenüber anorganischen Dotanden im Hinblick auf geringere unerwünschte Diffusion der Dotanden in der Matrix, höhere Stabilität und geringerer Kostenaufwand hinsichtlich der Eduktbeschaffung vorteilhaft.

20

Der Dotand kann an der Arbeitselektrode auskristallisiert werden und danach an der Arbeitselektrode geerntet werden. Üblicherweise ist der Dotand in dem bei der Elektrokristallisation verwendeten Lösungsmittel nur schwer löslich und kann sich daher nahezu vollständig an der Elektrode abscheiden. Bei der Ernte kann der typischerweise an der Luft instabile Dotand direkt oder nach Trocknung unter Schutzgasatmosphäre gelagert und gegebenenfalls transportiert werden.

30

Zusätzlich kann der Dotand nach dem Ernten an der Arbeitselektrode in einem zusätzlichen Zwischenschritt gereinigt werden. Die Reinigung kann beispielsweise eine Trocknung oder eine sonstige nach dem Stand der Technik bekannte Art der Purifizierung sein. Nach erfolgter Purifizierung wird sodann der Dotand 35 für einen weiteren Schritt zur Verarbeitung mit dem Halbleiter-

- 5 -

material unter Inertgasatmosphäre bereitgehalten. Somit steht der Dotand in einem möglichst reinen Zustand zur Verfügung.

5 Vorzugsweise wird in dem zweiten Schritt der Dotand in das organische Halbleitermaterial eingemischt.

Es ist vorgesehen, dass als Dotand eine Verbindung mit einem 10 Oxidationspotential von kleiner als 0 V gegen NHE verwendet wird. Vorzugsweise wird als Dotand eine Verbindung mit einem Oxidationspotential im Bereich von - 0,5 V gegen NHE bis - 2,5 V gegen NHE verwendet. Besonders bevorzugt wird als Dotand Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium oder Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bipyridin)chrom verwendet, wobei Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium ein Oxidationspotential von - 1,28 V gegen NHE und Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bipyridin)chrom ein Oxidationspotential von - 1,44 V gegen NHE aufweist. Als organischer Halbleiter werden beispielsweise Fullerene C₆₀ (mit einem Reduktionspotential von - 0,98 V gegen Fc/Fc⁺), Tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminium (mit einem Reduktionspotential von - 2,3 V 20 gegen Fc/Fc⁺), Bathophenanthrolin (mit einer Elektronenaffinität von 3,0 eV) oder Phthalocyanin-zink (mit einem Reduktionspotential von etwa - 0,65 V gegen NHE) verwendet, ohne darauf beschränkt zu sein.

25 Durch ein erfindungsgemäßes Verfahren ist ein dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit herstellbar.

30 Vorzugsweise ist das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert. Alternativ kann das Halbleitermaterial mit Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bipyridin)chrom dotiert sein.

35 Es ist vorgesehen, dass die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Fullerene besteht. Alternativ kann die Matrix

- 6 -

des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Phthalocyanin-Zink bestehen.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, dass das Halbleitermaterial 5 bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von etwa 10^{-1} S/cm aufweist, wobei die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Fulleren besteht und das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert ist. Alternativ kann das Halbleitermaterial bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von etwa 10^{-6} 10 S/cm aufweisen, wobei die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Phthalocyanin-Zink besteht und das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert ist.

Zweckmässigerweise ist das dotierte organische Halbleitermaterial 15 Bestandteil einer organischen Diode, wobei die Diode aus einem Metall-Isolator-N-dotierter Halbleiter (min)-Übergang oder einem p-dotierter Halbleiter-Isolator-N-dotierter Halbleiter (pin) ist. Dabei kann die Diode ein Rektifizierungsverhältnis von wenigstens 10^5 aufweisen. Alternativ oder zusätzlich kann 20 die Diode eine eingebaute Spannung von etwa 0,8 V aufweisen. Eine eingebaute Spannung von 0,8 V ist dabei für die Herstellung von organischen Solarzellen besonders vorteilhaft.

25 Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines in der Zeichnung 30 dargestellten Ausführungsbeispiels erläutert werden.

Figur 1 zeigt ein Eduktkation und den daraus nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen neutralen Komplex.

- 7 -

In einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von dotierten organischen Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit durch Dotierung mit einem Dotanden wird als organischer Dotand
5 Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium ($[\text{Ru}(\text{terpy})]$) verwendet. Dazu wird der neutrale Ruthenium-Komplex durch Elektrokristallisation in einer elektrochemischen Zelle aus seinem Salz hergestellt. Das Salz ist eine konventionelle Verbindung, in der der Komplex zweifach positiv geladen vorliegt. Als Salz wird der Komplex
10 $[\text{Ru}(\text{terpy})]^{2+} (\text{PF}_6^-)_2$ verwendet.

Bei der elektrochemischen Reduktion des Salzes entsteht die neutrale Form des Komplexes - $[\text{Ru}(\text{terpy})]^0$ - durch Aufnahme von zwei Elektronen durch den Kationenkomplex $[\text{Ru}(\text{terpy})]^{2+}$. Der neutrale Komplex $[\text{Ru}(\text{terpy})]^0$ ist in dem bei der Elektrokristallisation verwendeten Lösungsmittel schlecht löslich und scheidet sich somit an der Arbeitselektrode in der elektrochemischen Zelle ab. Der neutrale Komplex hat ein sehr geringes Oxidationspotential und ist deshalb gegenüber Sauerstoff und anderen Verunreinigungen sehr empfindlich. Entsprechend muss die elektrochemische Reduktion unter Schutzgas und unter Beachtung strenger Reinheitskriterien für das verwendete Lösungsmittel durchgeführt werden. Der neutrale Komplex $[\text{Ru}(\text{terpy})]^0$ wird anschließend geerntet und in Ampullen gefüllt. Diese werden danach unter Schutzgas verschweißt.

Unter Luft- bzw. Sauerstoffausschluß wird dann mit diesem Material eine Verdampferquelle befüllt. Dotierte Schichten werden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand oder durch ein anderes Verfahren hergestellt.
30 Bei Verwendung von Fulleren C_{60} als Matrix wurden Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur von 10^{-1} S/cm erreicht. Das ist eine Größenordnung höher als bei Verwendung bisher bekannter organischer Dotanden. Bei der Verwendung von Phthalocyanin-Zink als Matrix wurde eine Leitfähigkeit von 10^{-6} S/cm erzielt. Bisher war es

- 8 -

nicht möglich, diese Matrix mit organischen Donoren zu dotieren, da das Reduktionspotential der Matrix zu gering ist. Die Leitfähigkeit von undotiertem Phthalocyanin-Zink beträgt hingegen nur 10^{-10} S/cm.

5

Mit Hilfe dieser neuen Donoren wurden organische Diode vom Typ Metall-Isolator-N-dotierter Halbleiter (min) hergestellt (auf der Basis von Phthalocyanin Zink). Diese Diode zeigen ein Rektifizierungsverhältnis von 10^5 und höher und eine hohe eingebaute Spannung von 0,8V. Eine eingebaute Spannung von 0,8 V ist dabei für die Herstellung organischer Solarzellen besonders vorteilhaft.

10
15 Außerdem ist es gelungen, erstmals einen p-n-Übergang mit organischen Dotanden zu demonstrieren, bei dem für die p- und n-dotierte Seite jeweils dasselbe Halbleitermaterial verwendet wurde (Homo-p-n-Übergang).

LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER
 Patentanwälte • European Patent Attorneys • European Trademark Attorneys
 Krenkelstraße 3 • D-01309 Dresden
 Telefon +49 (0) 3 51.3 18 18-0
 Telefax +49 (0) 3 51.3 18 18 33

Ad-Re/Re

10. Oktober 2003

5 Technische Universität Dresden
01062 Dresden

10

Halbleiterdotierung**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von dötirten organischen Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit durch Dotierung mit einem Dotanden, wobei der Dotand im wesentlichen durch Elektrokristallisation in einem ersten Schritt hergestellt wird, der Dotand ausgewählt ist aus einer Gruppe organischer Verbindungen mit einem geringen Oxidationspotential, und wobei ein organisches Halbleitermaterial mit dem Dotanden in einem zweiten Schritt dotiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Elektrokristallisation ein Salz des organischen Dotanden als Edukt verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Dotand als einfache oder mehrfach geladenes Kation im Salz des Eduktes verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine ungeladene organische Verbindung als Dotand verwendet wird.

- 2 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotand an der Arbeits-elektrode auskristallisiert wird und danach an der Arbeitselektrode geerntet wird.

10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotand nach dem Ernten an der Arbeitselektrode bei der Elektrokristallisation in einem Zwischenschritt gereinigt wird.

15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotand eine Verbindung mit einem Oxidationspotential von kleiner als 0 V gegen NHE verwendet wird.

20 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotand eine Verbindung mit einem Oxidationspotential im Bereich von - 0,5 V gegen NHE bis ~ 2,5 V gegen NHE verwendet wird.

25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotand Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotand Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bypyridin)chrom verwendet wird.

30 11. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, hergestellt durch ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10.

35

12. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert ist.

13. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial mit Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bipyridin)chrom dotiert ist.

14. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Fulleren besteht.

15. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Phthalocyanin-Zink besteht.

16. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von etwa 10^{-1} S/cm aufweist, wobei die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Fulleren besteht und das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert ist.

- 4 -

17. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von etwa 10^{-6} S/cm aufweist, wobei die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Phthalocyanin-Zink besteht und das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert ist.

10 18. Diode aus dotiertem organischen Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 17 umfasst.

15 19. Diode nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode ein Metall-Isolator-N-dotierter Halbleiter (min) ist.

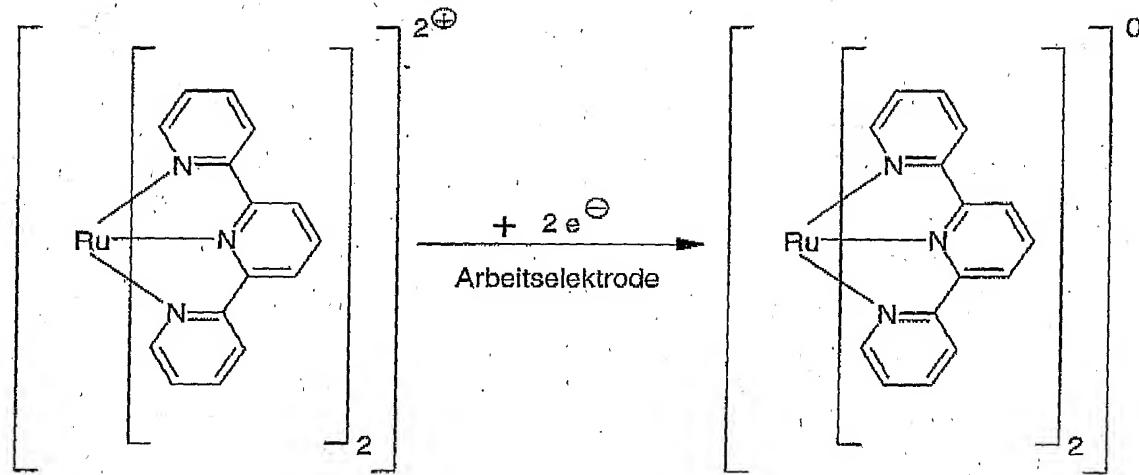
20 20. Diode nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode ein p-dotierter Halbleiter-Isolator-N-dotierter Halbleiter (pin) ist.

25 21. Diode nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode ein Rektifizierungsverhältnis von wenigstens 10^5 aufweist.

30 22. Diode nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode eine eingebaute Spannung von etwa 0,8 V aufweist.

I / II

Fig. 1



Kathodische Reduktion

- 1 -

Ad-Re/Re

10. Oktober 2003

LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER

Patentanwälte • European Patent Attorneys • European Trademark Attorneys

5 Krenkelstraße 3 • D-01309 Dresden
Telefon +49 (0) 3 51.3 18 18-0
Telefax +49 (0) 3 51.3 18 18 32**Technische Universität Dresden**10 01062 Dresden**Halbleiterdotierung**Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dotierten organischen Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit durch Dotierung mit einem Dotanden, wobei der Dotand im wesentlichen durch Elektrokristallisation in einem ersten Schritt hergestellt wird, der Dotand ausgewählt ist aus einer Gruppe organischer Verbindungen mit einem geringen Oxidationspotential, und wobei ein organisches Halbleitermaterial mit dem Dotanden in einem zweiten Schritt dotiert wird.

Ferner betrifft die Erfindung dotierte organische Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, hergestellt durch das vorbezeichnete Verfahren.

30 Ferner betrifft die Erfindung eine organische Diode, umfassend dotierte organische Halbleitermaterialien, welche nach dem vorbezeichneten Verfahren hergestellt wurden.